

Genial # 10/775, 776

AV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508061

(43) 公表日 平成10年(1998) 8月4日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 F 257/02		C 0 8 F 257/02	
B 0 1 J 39/20		B 0 1 J 39/20	F
C 0 8 F 8/36		C 0 8 F 8/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-514634</p> <p>(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月19日</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月25日</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US95/13394</p> <p>(87) 国際公開番号 WO96/13533</p> <p>(87) 国際公開日 平成8年(1996)5月9日</p> <p>(31) 優先権主張番号 08/330, 039</p> <p>(32) 優先日 1994年10月27日</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, MX</p>	<p>(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド ランド アボット ロード ダウ センタ ー 2030</p> <p>(72) 発明者 ハリス, ウィリアム アイ アメリカ合衆国ミシガン州 48642 ミド ランド 2 ビー ジェラルド 608</p> <p>(72) 発明者 サムラー, ロバート エル アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド ランド ウッドベリー コート 5715</p> <p>(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 架橋シード化コポリマービーズ及び製造方法

(57) 【要約】

シード化カチオン交換樹脂ビーズは、有機炭素フラグメントの溶出を生ずる酸化分解を特に受けやすい。1000g/モルより大きい分子量の有機炭素フラグメントの溶出性は、シード化カチオン交換樹脂ビーズからなるコポリマーを有効に架橋することにより800ppmより低い値に低下する。架橋は、スルホン橋かけ形成を増大させることによりスルホン化中に達成できるか、又はアルキレン橋かけ形成、或いはシード化ポリマービーズ法においてシードを形成するコポリマーにおける架橋可能な官能基の結合及びそれに伴う活性化の何れかによりスルホン化前に達成できる。

## 【特許請求の範囲】

1. a) 第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーからなる第一のコポリマーであってポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリマー中の全モノマー量の重量基準で約3.0重量%より少ない第一のコポリマーのポリマーシードビーズに、第二のモノビニル芳香族モノマー、第二のポリビニル芳香族モノマー及びフリーラジカル開始剤からなるモノマー混合物を吸収させ、  
b) 第一のコポリマー、及び上記のポリマーシードビーズに吸収したモノマー混合物のフリーラジカル重合によってつくった第二のコポリマーからなるポリマーマトリックスをつくり、そして  
c) ポリマーマトリックスの第一のコポリマーと第二のコポリマーを共に架橋して架橋シード化コポリマービーズをつくることを特徴とする酸化及び溶出に対する高い抵抗性をもつ架橋シード化コポリマービーズ及びカチオン交換樹脂の製造方法。
2. ポリマーマトリックスのコポリマーの架橋が、架橋しうるモノビニル芳香族モノマーをシードビーズに入れシードビーズに吸収させたモノマー混合物のフリーラジカル重合中に上記の架橋しうる部分を活性化することからなる請求項1の方法。
3. 架橋しうるモノビニル芳香族モノマーがビニルベンゾシクロブテンである請求項2の方法。
4. ポリマーマトリックスのコポリマーの架橋が、ポリマーマトリックスをスルホン化することによりスルホン橋かけを形成させることからなる請求項1の方法。
5. スルホン橋かけが、硼素化合物の存在下スルホン化することにより形成される請求項4の方法。
6. ポリマーマトリックスのコポリマーの架橋が、メチレン橋かけを形成させることからなる請求項1の方法。
7. (a) ポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリマー中の全モノマーの3重量%より少ない第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳

香族モノマーからなる第一のコポリマー、並びに (b) 第二のモノビニル芳香族モノマー及び第二のポリビニル芳香族モノマーからなる第二のコポリマーからなり、第一のコポリマーが第二のコポリマーに架橋しているシード化ポリマービーズ。

8. 第一のコポリマーが、メチレン橋かけにより第二のコポリマーに架橋している請求項7のシード化ポリマービーズ。

9. (a) ポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリマー中の全モノマーの3重量%より少ない第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーからなる第一のコポリマー、並びに (b) 第二のモノビニル芳香族モノマー及び第二のポリビニル芳香族モノマーからなる第二のコポリマーからなり、第一のコポリマーが第二のコポリマーにスルホン橋かけにより架橋しているシード化カチオン交換樹脂。

10. 第一のコポリマーが第二のコポリマーにスルホン橋かけにより架橋している請求項9のシード化カチオン交換樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 架橋シード化コポリマービーズ及び製造方法

## 技術分野

本発明は、一般に、イオン交換樹脂の製造に有用なポリマービーズの製造に関する。さらに特に、本発明は、モノマーの吸収又は成長段階後にシード化コポリマービーズの架橋レベルを増強する方法に関する。この追加の架橋又は後架橋は、カチオン交換樹脂への官能基化後、酸化及び溶出に対する改善された抵抗への重要な点である。架橋のやり方は、架橋可能なモノマーの活性化、スルホン橋かけの形成及びアルキレン橋かけの形成を含む。

本発明は、また、カチオン交換樹脂における架橋したシード化コポリマービーズ、及びそれらの製造方法に特に関する。或る方法例えばスルホン橋かけ形成が、上記の方法におけるポリマーマトリックスのコポリマーを架橋するのに使用されるとき、コポリマーは、架橋中スルホン酸基により官能基化され、そして得られる架橋したシード化コポリマービーズは、カチオン交換樹脂ビーズである。別に、シード化コポリマービーズは、架橋後官能基化されてカチオン交換樹脂ビーズを形成する。本発明の架橋したシード化カチオン交換樹脂ビーズは、酸化及び溶出に対して改善された抵抗性を示す。

## 背景技術

殆どのイオン交換樹脂は、架橋したポリマービーズへイオン交換官能基を化学的に結合することにより製造される。イオン交換樹脂の有用性は、使用されるポリマービーズの物理的性質、例えばビーズのサイズの均一性及び架橋の程度に大部分依存する。ポリマービーズ中の架橋の程度は、そのビーズから生成される樹脂の孔のサイズ、粉碎強さ及び酸化感受性に非常に影響する。酸化感受性は、一般に、カチオン交換樹脂における問題であるが、アニオン交換樹脂においてはそ

うではない。アニオン交換樹脂における官能基は、樹脂の構造上の骨格を形成するポリマー分子より酸化を受けやすい。そのため、官能基は、酸化的攻撃からアニオン交換樹脂のポリマー骨格を有効に保護する。しかし、カチオン交換樹脂の官能基は、この保護をもたらさない。その結果、カチオン交換樹脂は、ポリマー

骨格の酸化的開裂、及びその酸化の分解副生成物の溶出に特に曝されやすい。カチオン交換樹脂における酸化及び溶出のさらなる論議については、J. R. Stahlbushら、「Prediction and Identification of Leachables from Cation-Exchange Resins」Proceedings of the 48th International Water Conference、67-77、1987参照。カチオン交換樹脂の酸化安定性を改善する或る方法は、文献例えばカチオン交換樹脂が抗酸化剤により処理される米国特許第4973607号、又は酸化安定部分がスチレンコポリマー骨格に組み込まれる米国特許第5302623号に記載されている。

懸濁重合は、イオン交換樹脂用のポリマービーズを製造するのに使用される伝統的な方法である。懸濁重合では、モノマーは、水溶液を含む反応槽に導入され、そこでそれらは、機械的攪拌により小滴に形成される。モノマーは、次に重合されてポリマービーズを形成する。このやり方で生成されるビーズのサイズ及びサイズの分布は、攪拌速度、沈澱防止剤のタイプ、及び使用される水溶液の量に比較して使用するモノマーの量を含む種々のファクターに依存する。懸濁重合の良い一般的な論議については、H.F. Markら、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第二版、John Wiley & Sons、16、443-471 (1989) 参照。

懸濁重合により生成されるポリマービーズを架橋する多くの方法は、周知である。文献は、重合中、重合後又はその両者においてこれらビーズを架橋する方法を記述している。架橋は、架橋剤例えばポリビニル芳香族モノマーを含むモノマーの混合物を使用することにより、重合中達成される。スチレン及びジビニルベンゼンの混合物は、この目的のために通常使用される。例えば米国特許第379

2029号参照。文献は、また、最初の共重合後、後架橋によって、少なく架橋したコポリマービーズ中の架橋の量を増大する方法を記述している。アルキレン橋かけ形成は、少なく架橋したコポリマービーズを後架橋するのに使用されてい

るこれら方法の一つである。例えば米国特許第4263407及び4950332号参照。最後に、文献は、線状ポリマー鎖のビーズ、例えばスチレンの懸濁重合によって生成されるものを架橋するための方法を記述している。米国特許第4177331号は、線状ポリスチレンビーズをスルホン架橋する方法を記述している。要するに、広い範囲の方法が、カチオン又はアニオン交換樹脂を生成する官能基化に適した架橋したポリマービーズを得るのに知られている。

しかし、従来の懸濁重合により生成するポリマービーズは、ビーズサイズにおいて均一性を一般に欠いているために、イオン交換樹脂の生成について理想的な原料ではない。このサイズの均一性が欠けていることは、これらのビーズから生成されるイオン交換樹脂の性能に悪影響を及ぼす。米国特許第5081160号は、イオン交換樹脂の性能に対するビーズのサイズの不均一性の効果を論じている。一般に、小さい樹脂ビーズは、大きな樹脂ビーズと比べたとき、改善された交換速度を生ずるより短い拡散路を有する。しかし、小さいビーズは、また、樹脂床を横切る圧力低下を増大し勝ちであり、処理できる液体の量を制限する。かなり均一なサイズの樹脂ビーズの有用性は、容認できないほど高い圧力の低下をもたらすことなく、それらの望ましい交換速度により一般に小さいビーズの使用を可能にする。それ故、均一なサイズのイオン交換樹脂は、均一ではないサイズの分布を有する樹脂に比べて、優れた性質を有し勝ちである。

ビーズサイズにおけるより大きな均一性は、伝統的なパッチ懸濁重合法よりむしろポリマービーズの形成のためのシード化法を使用することによって、経済的に得ることができる。シード化方法では、懸濁重合法により生成した比較的均一なサイズの少なく架橋した又は架橋していないポリマーシードビーズから出発する。シードビーズは、次にビニル芳香族モノマー及びポリビニル芳香族モノマーの両者を含むモノマー混合物により吸収され、そして吸収されたモノマーは重合されてシード化コポリマービーズを形成する。例えば米国特許第4419245号参照。追加のモノマー混合物は、また、重合中、断続的又は連続的にシード化

コポリマービーズに添加できる。例えば米国特許第4564644号参照。

上記の方法の任意の一つにより生成したシード化コポリマーは官能基化されて

、カチオンー又はアニオンー交換樹脂の何れかを生成する。しかし、これらのビーズは、それらの酸化及び溶出に対する高い感受性のために、カチオン交換樹脂の生成には制限された有用性のものであることが分かっている。そのため、カチオン交換樹脂は、現在、シード化方法によるよりも、むしろ伝統的な懸濁重合により製造されたポリマービーズから主として生成され続けている。しかし、懸濁重合により生成される官能基化ポリマービーズは、一般に、官能基化且つシード化ビーズにより示される酸化及び溶出と同じ問題を示さないが、それらはサイズの均一性を失い勝ちである。必要なことは、これらのビーズから製造されるカチオン交換樹脂が、酸化及び溶出に対して大きな抵抗性を有するようなやり方で、シード化ポリマービーズを変性する方法である。

或るスルホン橋かけは、カチオン交換樹脂に転化するためにポリマービーズを官能基化するのに使用される標準のスルホン化法中ポリスチレンビーズのポリマー分子間で形成されることが知られている。スルホン架橋は、発煙硫酸、三酸化硫黄又はクロロスルホン酸の何れかがスルホン化反応に使用されるとき、ポリスチレンビーズのスルホン化中形成されることが分かった。例えば、A. S. Goldstein「Sulfone Formation During Sulfonation of Crosslinked Polystyrene」Ion Exchange & Membranes、1、63-66 (1972) 参照。しかし、ポリマー分子間に形成されるスルホン架橋の数は、標準のスルホン化法では最低である。事実、文献は、ポリマービーズを官能基化するとき、スルホン橋かけの形成を最低にするスルホン化条件を選ぶことを推奨している。例えば、Goldstein、上述、又はD. H. Freemanら「Homogeneous Sulfonation of Styrene-Divinylbenzene Copolymers with Oleum in Organic Solvents」Israel Journal of Chemistry、7、741-749 (1969) 参照。スルホン橋かけは、望ましくない副反応の生成物と述べられ、その副反応は、イオン交換に利用可能

スルホネート又はスルホン酸官能基の数を減少させる。

スチレン及びビニルベンゾシクロブテンのコポリマーは、熱的に活性化される  
とき、互いに架橋を形成することが知られている。例えば、米国特許第4698  
394号参照。

最近、米国特許第4263407及び4950332号では、改善された多孔  
性及び吸着特性を示すポリマー吸着剤は、膨潤された状態中にコポリマービーズ  
を後架橋することにより少なく架橋したマクロ網状芳香族コポリマービーズから  
生成される。後架橋は、単一又は連続の何れかの反応でフリーデル・クラフツ触  
媒の存在下、ポリマーと多官能性アルキル化剤、多官能性アシル化剤又はハロゲ  
ン化硫黄とを反応させることにより達成される。

#### 発明の開示

本発明は、

- a) 第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーから  
なる第一のコポリマーであってポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリ  
マー中の全モノマー量の重量基準で約3.0重量%より少ない第一のコポリマー  
のポリマーシードビーズに、第二のモノビニル芳香族モノマー、第二のポリビ  
ニル芳香族モノマー及びフリーラジカル開始剤からなるモノマー混合物を吸収させ  
、
- b) 第一のコポリマー、及び上記のポリマーシードビーズに吸収したモノマー混  
合物のフリーラジカル重合によってつくった第二のコポリマーからなるポリマー  
マトリックスをつくり、そして
- c) ポリマーマトリックスの第一のコポリマーと第二のコポリマーを共に架橋し  
て架橋シード化コポリマービーズをつくることを特徴とする酸化及び溶出に対す  
る高い抵抗性をもつ架橋シード化コポリマービーズ及びカチオン交換樹脂の製造  
方法に関する。

ポリマーマトリックスは、さらに第三のコポリマーからなることができる。第  
三のコポリマーは、第三のモノビニル芳香族モノマー及び第三のポリビニル芳香  
族モノマーからなる反応混合物をマトリックスに吸収させ、次に混合物をフリー



ラジカル重合させることにより、第一及び第二のコポリマーにより形成されるマトリックスに添加される。

本発明の他の態様は、(a) ポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリマー中の全モノマーの3重量%より少ない第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーからなる第一のコポリマー、並びに(b) 第二のモノビニル芳香族モノマー及び第二のポリビニル芳香族モノマーからなる第二のコポリマーからなり、第一のコポリマーが第二のコポリマーに架橋しているシード化ポリマービーズに関する。ポリマーマトリックスのコポリマーの架橋は、以下のやり方の一つ以上によりなされる。第一のコポリマー即ちシードビーズへの架橋可能なモノビニル芳香族モノマーの添加、次にポリマーシードビーズへ吸収されたモノマー混合物のフリーラジカル重合中の架橋可能な部分の活性化；ポリマーマトリックスのコポリマー間のスルホン橋かけの形成；及びポリマーマトリックスのコポリマー間のアルキレン橋かけの形成。

さらなる態様は、(a) ポリビニル芳香族モノマーの濃度が第一のコポリマー中の全モノマーの3重量%より少ない第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーからなる第一のコポリマー、並びに(b) 第二のモノビニル芳香族モノマー及び第二のポリビニル芳香族モノマーからなる第二のコポリマーからなり、第一のコポリマーが第二のコポリマーにスルホン橋かけにより架橋しているシード化カチオン交換樹脂に関する。これらのビーズは、1モル当たり1000g (g/モル) より多い分子量(MW) の800ppmより少ない全有機炭素(TOC) の溶出指数を有する。本発明の架橋されたシード化カチオン交換樹脂ビーズは、酸化及び溶出に対して高い抵抗性を有する。

本発明によりもたらされる利点から最も十分に利益をうるために、本発明のための原料をもたすポリマーシードビーズは、均一なビーズのサイズのものでなければならない。シードビーズのサイズにおける最初の均一性は、シードビーズを物理的にふるい分けすることによるか、又は例えばヨーロッパ特許出願公開第005619及び0051210号に教示されているやり方のようになかなり均一なサイズのシードビーズを生成する方法を使用することによるかの何れかにより、一般に得られる。

ポリマーシードビーズは、第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーからなり、ポリビニル芳香族モノマーの濃度は、全モノマー重量の3重量%を越えない。シードビーズは好ましくは多孔性、即ち性質上ゲル状であるが、少なく架橋した多孔性ビーズもシードとして使用できる。

シードビーズは、概して、直径10-750  $\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは100-500  $\mu\text{m}$ である。

ポリマーシードビーズに使用するのに好適なモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン例えばビニルトルエン及びエチルビニルベンゼン、ビニルベンシルクロリド、ビニルナフタレン又はこれらの混合物を含む。また好適なのは、モノマー吸収後又はシード成長中、架橋のための有効なメカニズムをもたらし、架橋可能なモノビニル芳香族モノマー例えばビニルベンゾシクロブテン及びその誘導体である。ポリマーシードビーズに使用される好ましいモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルベンゾシクロブテン或いは

これらの混合物である。

ポリマーシードビーズに使用するのに好適なポリビニル芳香族モノマーは、シビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ジビニルジフェニルエーテルなどを含む。ジビニルベンゼンが好ましい。

第一のコポリマーからなるポリマーシードビーズは、第二のモノビニル芳香族モノマー、第二のポリビニル芳香族モノマー及びフリーラジカル開始剤からなるモノマー混合物により吸収される。

シードビーズが吸収されるモノマー混合物に使用されるのに好適な第二のモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン例えばビニルトルエン及びエチルビニルベンゼン、ビニルベンシルクロリド、ビニルナフタレン又はこれらの混合物を含む。好ましい第二のモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、エチルビニルベンゼン又はこれらの混合物である。

シードビーズが吸収されるモノマー混合物に使用するのに好適な第二のポリビニル芳香族モノマーは、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、シビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、シビニルジフェニルエーテルなどを含む。シビニル

ベンゼンがまた好ましい。

シードビーズが吸収されるモノマー混合物は、一般に、モノマー混合物の全重量に基づいて3-25重量%、好ましくは5-20重量%の第二のポリビニル芳香族モノマーを含有し、残りは第二のモノビニル芳香族モノマーである。

この方法で使用されるフリーラジカル開始剤は、ビニル芳香族モノマーの重合においてフリーラジカルを発生する従来の開始剤の任意の1種又は組合せである。代表的な化学開始剤は、アゾ化合物例えばアゾビスイソブチロニトリル及び過酸素化合物例えば過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルペルオクトエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、クメンヒドロペルオキシド、及びイソプロピルペルカーボネートである。他の好適な開始剤は、米国特許第4192921、4246386及び4283499号に述べられている。どの開始剤又は開始剤の組合せが使用されるかの選択は、使用される特別なモノマーとの融和性、又は使用される重合温度における開始剤の反応性に依存する。例えば、*t*-ブチルペルオクトエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、及びクメンヒドロペルオキシドは、殆どのタイプのビニル芳香族モノマーと全て融和できる。*t*-ブチルペルオクトエート及び*t*-ブチルペルベンゾエートは、80-110℃の温度で良好なフリーラジカル開始剤であり、一方クメンヒドロペルオキシドは、110℃より高い温度で良好なフリーラジカル開始剤である。

フリーラジカル開始剤は、特別なモノマー混合物におけるモノマーの重合を誘発するのに十分な量で使用される。量は、当業者が理解できるように、変化でき、そして一般に使用される開始剤のタイプ、並びに重合されるモノマーのタイプ及び割合に依存するだろう。一般に、モノマー混合物の全重量に基づいて0.02-2重量%の量が適切である。使用される開始剤の量は、好ましくは、モノマー混合物の全重量に基づいて少なくとも0.05%、そして好ましくは1%より少ない量である。

シードビーズが吸収されるモノマー混合物は、任意に相分離希釈剤を含む。米国特許第5231115号参照。相分離希釈剤は、使用されるモノマーのための溶媒であるものであるが、それから重合されるコポリマーのための溶媒ではない。そのため、コポリマーは、それが形成されるにつれ、反応混合物相から沈殿す

る。

好適な相分離希釈剤は、懸濁媒体、モノマー、及び得られるコポリマーに関して実質的に不活性である。一般に、少なくとも60℃の沸点を有する有機溶媒が好適であり、そして脂肪族炭化水素、有機酸、脂肪族アルコール又はこれらの混合物を含む。好適な希釈剤の例は、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、第三級-アミルアルコール、n-ブタノール、第二級-ブタノール、2-エチル-ヘキサノール及びデカノールである。他の相分離希釈剤は、米国特許第4224415及び3276482号に記載されている。希釈剤の選択は、既に述べたように、重合される特別なモノマー、及び重合反応を行おうとする温度に依存するだろう。使用される希釈剤の量は、また、使用されるタイプ及び割合に依存して変化できるが、一般に、適切な量は、反応混合物の全重量に基づいて20-50重量%であろう。

代表的な方法では、コポリマービーズ生成物の5-40重量%をしめるシードビーズは、連続的な懸濁媒体内に懸濁される。フリーラジカル開始剤を含むモノマー混合物は、次に懸濁されたシードビーズに添加され、その中でそれが吸収される。より好ましくはないが、シードビーズは、連続的な懸濁媒体に懸濁される前に、モノマー混合物により吸収できる。懸濁媒体は、通常、水であり、そして沈澱防止剤は、懸濁安定剤例えばゼラチン、ポリビニルアルコール、又はセルローズ類例えばヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース又はカルボキシメチルメチルセルロースである。モノマー混合物は、一度に又は段階で添加できる。モノマー混合物は、好ましくは、殆ど又は全く重合が生じない条件下でシードビーズにより吸収される。モノマーを吸収するのに必要な時間は、コポリマーシードの組成及びその中に吸収されるモノマーに依存して変化するだろう。しかし、吸収の程度は、一般に、シードビーズの顕微鏡的検査により決定できる。

一度モノマー混合物がポリマーシードビーズ中に吸収されると、第一のコポリマー（シードビーズから）及び第二のコポリマー（吸収したモノマー混合物から）のポリマーマトリックスは、シードビーズ内のモノマー混合物のフリーラジカル重合により形成される。代表的な懸濁重合におけるように、有機相は、攪拌された水性媒体中に懸濁される。

一般に、懸濁媒体は、反応槽を満たす成分の全重量に基づいて35-70重量%

好ましくは35-50重量%の量で使用される。重合は、50-210℃、好ましくは70-170℃の温度で行われる。

任意に、ポリマーマトリックスは、さらに、第三のコポリマーを含むことができる。第三のコポリマーは、以下のようにマトリックスに添加される。ポリマーシードに吸収される反応混合物の重合が、少なくとも20%そして95%まで完了するとき、ポリマーマトリックスは、第三のモノビニル芳香族モノマー及び第三のポリビニル芳香族モノマーを有する第二のモノマー混合物によりさらに吸収される。

ポリマーマトリックスへの添加に好適な第三のモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン例えばビニルトルエン及びエチルビニルベンゼン、ビニルベンシルクロリド、ビニルナフタレン又はこれらの混合物を含む。スチレン、エチルビニルベンゼン又はこれらの混合物が好ましい。

ポリマーマトリックスへの添加に好適な第三のポリビニル芳香族モノマーは、ジビニルベンゼン、シビニルトルエン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、シビニルジフェニルエーテルなどを含み、ジビニルベンゼンが好ましい。

それによりポリマーマトリックスが吸収される第二のモノマー混合物は、一般に、第二のモノマー混合物の全重量に基づいて、0-20重量%、好ましくは0.1-5重量%を含み、残りは第三のモノビニル芳香族モノマーである。

第二のモノマー混合物は、好ましくは、第二のモノマー混合物中のモノマーのフリーラジカル重合を開始するのに十分な温度を含む条件下、ポリマーマトリックスの懸濁物に連続的に添加される。第二のモノマー混合物がポリマーマトリックス中に吸収されると、重合は、好ましくは、初めのシードビーズ中に吸収される第一のモノマー混合物から既に存在する残存フリーラジカルにより開始される。従ってマトリックス中の第三のコポリマーは、好ましくは、第二のモノマー混合物へのさらなる開始剤の添加なしに、形成される。米国特許第4419245、4564644及び5231115号は、本発明の実施に有用なポリマーマト

リックスの種々の製造方法の詳細な記述を提供している。

架橋したシードコポリマービーズは、多段方法によって製造され、そして方法の各段階から生ずるコポリマーと一緒に結合されるビーズをいう。ポリマーマト

リックスからなるコポリマーの架橋は、本発明の趣旨である。この必須の段階は、例えば以下のものを含む種々の方法によって達成される。(a) 第一のコポリマー(シードビーズ)中への架橋可能な部分の結合、次に第二のコポリマーの形成中のその部分の活性化、(b) ポリマーマトリックスのコポリマー間のスルホン橋かけの形成、及び(c) ポリマーマトリックスのコポリマー間のアルキレン橋かけの形成。

架橋の一つの方法では、架橋可能なモノビニル芳香族モノマー、例えばビニルベンゾシクロブテン(VBCB)は、代表的な懸濁重合技術によりシードビーズ中に結合される。架橋可能なモノビニル芳香族モノマーは、第一のモノビニル芳香族モノマー及び第一のポリビニル芳香族モノマーの組み合わせる合計の1-20重量%、好ましくは2-10重量%を占める。この段階で架橋可能なベンゾシクロブテン官能基を活性化しないように、150℃より低い、シードビーズを製造する懸濁重合の温度を維持するように注意をする。シードビーズが、第二のモノビニル芳香族モノマー、第二のポリビニル芳香族モノマー及び高温フリーラジカル開始剤例えばクメンヒドロペルオキシドのモノマー混合物により吸収された後、反応混合物は、160-210℃へ加熱され、第一のコポリマー中のベンゾシクロブテン部分を活性化し、次に第二のコポリマー中に有効に結合してそれを第一のコポリマーに架橋する第二のポリビニル芳香族モノマーのあるものと組み合わされる。高温フリーラジカル開始剤は、第二のモノビニル芳香族モノマー及び第二のポリビニル芳香族モノマーの混合物の重合が、あまりにうまく進んでベンゾシクロブテンと第二のポリビニル芳香族モノマーのビニル基との反応を経る有効な架橋を防ぐことができないように、この温度範囲内で有効でなければならない。これらのやり方は、米国特許第4698394及び4708994号に記載されている。

架橋の他の方法では、ポリマーマトリックスのコポリマーは、アルキレン基に

より橋かけされる。第二のコポリマーの形成後、ポリマーマトリックスは不活性溶媒により膨潤される。種々の溶媒及び溶媒混合物は、この目的に使用でき、脂肪族炭化水素及び塩素化炭化水素を含む。二塩化エチレンが好ましい溶媒である。ポリマーマトリックスが膨潤した状態にある間、架橋剤及び有効な量のフリーラ

シカル触媒を加え、そして混合物を架橋を行うのに十分な時間及び温度で加熱する。好適な架橋剤は、ポリ官能性アルキル化及びアシル化剤であり、そして例えば以下のものを含む。a、a' -ジクロロ-p-キシレン、クロロメチルメチルエーテル、ビス(クロロメチル)エーテル、及びテレフタロイルクロリド。好ましい架橋剤は、クロロメチルメチルエーテルであり、それは、芳香族環間にメチレン橋かけをもたらす。通常、利用可能な芳香族環当たり1-20当量の架橋剤が使用される。任意のフリーデル・クラフツ触媒が使用されて反応を触媒化するが、アルミニウム、錫及び鉄の酸性金属ハロゲン化物特に塩化物が最も好ましい。触媒の有効量は、ポリマーマトリックスの重量に基づいて0.1-50%、好ましくは1-30%に及ぶ。40-100℃の温度は、ポリマーマトリックスのコポリマー間に架橋を行うのに十分である。アルキレン橋かけの例示的なやり方は、米国特許第4263407及び4950332号に示されている。

メチレン橋かけは、また、シードビーズ中、又はそれによりシードビーズが吸収されるモノマー混合物中の何れかに、ビニルベンジルクロリドを結合させることにより達成できる。ペンダントクロロメチル基は、次に上記のようにフリーデル・クラフツ触媒の存在下の適切な処理により架橋できる。

架橋のさらに他の方法では、ポリマーマトリックスのコポリマーは、スルホン基によって橋かけされる。或る程度のスルホン橋かけは、標準のスルホン化条件下のカチオン交換樹脂中へのポリマービーズの従来の官能基化中生ずるが、スルホン橋かけは、本発明の目的のために最大にされなければならない。米国特許第4177331号は、線状ポリスチレンビーズのスルホン化中スルホン架橋の量を増大させるための種々の方法を記述している。これらの同じ方法は、カチオン交換樹脂中への官能基化中ポリマーマトリックスのコポリマーの好結果の架橋に

適用される。

スルホン化剤の特別な組合せは、スルホン橋かけの形成、例えば三酸化硫黄－硫酸、クロロスルホン酸－三酸化硫黄、クロロスルホン酸－硫酸、クロロスルホン酸－三酸化硫黄－硼素化合物、クロロスルホン酸－硫酸－硼素化合物、及び三酸化硫黄－硫酸－硼素化合物を経る架橋を増大させるために最も有用である。好ましい硼素化合物は、硼酸及び酸化硼素である。有効な量の硼素化合物は、使用

されるスルホン化剤の重量に基づいて0.01－5.0%に及ぶ。他のファクター、例えば温度、時間、膨潤溶媒の使用及びスルホン化酸対基体の比は、スルホン橋かけの形成に対して遥かに顕著でない影響を有する。そのため、特別なスルホン化剤の使用以外に、スルホン化は、代表的なスルホン化条件下で行われる。例えば、米国特許第3266007、2500149、2631127、2664801及び2764564号参照。従って、スルホン化剤対ビーズの重量比は、一般に、2:1－16:1である。好適な温度の範囲は、0－150℃に及ぶ。スルホン化は、膨潤化剤、例えばメチレンクロリド、エチレンジクロリド又は二酸化硫黄の存在下で行うことができる。

ポリマーシード中に結合される架橋可能なモノマーの活性化によるか、又はアルキレン橋かけの形成によるかの何れかによって架橋されたシード化コポリマービーズは、従来のスルホン化剤を使用する従来のスルホン化のやり方によるか、又は増大するスルホン橋かけを促進する上記の特別なやり方によるかの何れかによってカチオン交換樹脂に同様に官能基化される。

本発明は、以下の実施例によってさらに説明される。

#### 実施例

##### 実施例 I

ポリマーシードビーズ中に結合される架橋可能なモノマーの活性化により架橋されたシード化コポリマー

##### A. シードビーズの合成

室温で、有機モノマー混合物を、スチレン（STY）、55%のジビニルベンゼン（DVB）及びビニルベンゾシクロブテン（VBCB）を、開始剤t-ブチ



ルペルオクトエート(t-BPO; 50%)及びt-ブチルペルベンゾエート(t-BPB)とともに混合することにより製造した。同様に、水性懸濁媒体を、水、二クロム酸ナトリウム及び1%のカルボキシメチルメチルセルロース(CMMC)を混合することにより製造した。両者の混合物を2L容ステンレス鋼反応槽中に注ぎ、次に3回窒素によりパージし、そしてシールした。混合物を30分間

室温で毎分300回転(rpm)で攪拌して懸濁物をサイズで分類した。攪拌速度を200rpmに低下させ、そして反応混合物を0.5℃/分で75℃に加温し、12時間(hr)75℃に保持し、95℃で1.5hr加温し、そして110℃で1.5hr加温した。室温に冷却した後、反応槽を開け、そして内容物を濾過により集め、そして3回脱イオン水により洗った。ビーズを乾燥し、そして篩にかけて大きなポリマーの塊を除いた。種々の量のVBCBを使用する一連の実験の結果を表IAに報告する。

表 I A			
種々の量のビニルベンゾシクロブテン(VBCB)を含むポリマーシードビーズの合成			
成分	2%VBCB	4% VBCB	8% VBCB
STY (g)	487.2	477.4	456.2
55%DVB (g)	2.7	2.7	2.7
VBCB (g)	10.0	20.0	40.0
t-BPO (g)	2.72	2.72	2.72
t-BPB (g)	0.25	0.22	0.22
1%CMMC (g)	200.1	199.9	200.0
水 (g)	800.1	806.2	806.0
60% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.0	3.0	3.4

#### B. 架橋したシード化ポリマービーズ

I Aで製造されるポリマーシードビーズを水と組み合わせられ、そして十分に振盪してビーズを湿らせた。STY及び55%のDVB及び78%のクメンヒドロペルオキシド(CHP)をシードスラリーに添加し、それを90分間振盪してシードにモノマー及び開始剤の混合物を吸収させた。CMMC及び $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の水溶液を加え、そして凝集物が壊れるまで懸濁物を振盪した。スラリーを高圧

920mL容Parr反応槽に満たし、それをシールしそして250rpmで攪拌した。反応混合物を2.5℃/分で175℃に加温し、そして175℃で5hr保持した。室温に冷却後、反応槽を開け、内容物を濾過により集め、そして3回脱イオン水により洗った。ビーズを乾燥させ、篩にかけて大きなポリマービーズを除いた。種々の量のVBCBのシードビーズを使用する一連の実験の結果を表I Bに要約する。

表 I B			
種々の量のVBCBを含むシードビーズから由来する架橋したシード化コポリマービーズの合成			
成分	2%VBCB	4% VBCB	8% VBCB
シード (g)	83.5	83.5	83.5
STY (g)	136.2	136.2	136.2
55%DVB (g)	30.3	38.8	30.2
78%CHP (g)	1.1	1.1	1.1
1%CMMC (g)	100.0	100.2	99.6
水 (g)	402.7	400.2	401.4
60% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.8	1.8	1.9

#### C. 架橋したシード化ポリマービーズのスルホン化によるカチオン交換樹脂の合成

I Bに製造される架橋したシード化ポリマービーズ(50g)を500gの9%硫酸及び15mLの塩化メチレンと混合し、そして30分間膨潤させた。反

応混合物を次に一定の攪拌下120℃で2hr加熱した。室温に冷却後、樹脂が水のみにより洗浄されるまで、一連の次第にさらに希釈な硫酸水溶液により洗浄することにより、樹脂を加水分解した。

異なる程度の架橋を有するシード化カチオン交換樹脂の酸化安定性を決定する

ために、サンプルを以下のように分析した。1部(容量)のカチオン交換樹脂を3部の18%塩酸により十分に洗い、次に20部の水によりすすいだ。過剰の水を濾過により樹脂から除き、そして樹脂を湿ったまま貯蔵した。1部の湿った樹脂を、1部の30%過酸化水素とともに過フッ化炭化水素ボトルにシールし、そして60℃で24hr加熱した。氷浴により室温に冷却後、過酸化水素を真空濾過により除き、そして樹脂をフィルター上で4部の脱イオン水によりそれぞれ等量で2回すすぎ、次にカラムで24部の水により逆流によって洗った。過剰の水を除き、そして1部の湿った樹脂及び1部の超精製水を60℃で24hr攪拌しつつ清浄な過フッ化炭化水素ボトル中で温浸させた。一部の水(～50mL)を樹脂からデカンテーションし、そして溶出物について分析した。全有機炭素(TOC)レベルを、O. I. Corporation Model 700 Carbon Analyzerを使用して測定した。溶出物を、また、サイズ排除クロマトグラフィーにより分析して、ナトリウムポリスチレンスルホネート標準品に関連して分子量分布を求めた。サンプルを、10%CH<sub>3</sub>CN中25mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を使用して直列に配置された一組の3.9mm×300mmのμ-Bondage E-125及びE-500カラム(Waters Associates)から溶離した。1000g/モルより大きい分子量を有する溶出物の量は、酸化不安定性の指標であるが、異なるレベルのVB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B架橋を有する架橋したシード化ポリマービーズから製造されたカチオン交換樹脂に関して、表ICで報告される。

表 IC			
架橋したシード化ポリマービーズのスルホン化後の溶出レベル			
シード中の%DV B	シード中の%VB CB	ビーズ中の%DV B	TOC ppm MW>1000
0.3	2	6.8	450
0.3	4	8.4	89
0.3	8	6.6	67

### 実施例 II

スルホン橋かけ形成により架橋したシード化カチオン交換樹脂

#### A. シードビーズの合成

室温で、有機モノマー混合物を、165部のスチレン、1部の55%シビニルベンゼン、0.9部の50%*t*-ブチルペルオクトエート及び0.08部の*t*-ブチルペルベンゾエートを混合することにより製造した。同様に、水性懸濁媒体を、224.5部の水、0.44部の二クロム酸ナトリウム及び0.44部のカルボキシメチルメチルセルロースを混合することにより製造した。水性混合物をステンレス鋼反応槽にポンプで注入した。モノマー混合物を、反応槽の外部でサイズを揃えた。均一なサイズのモノマーの小滴を反応槽に入れた。充填すると、反応混合物を1.5hrかけて75℃に加温し、75℃で12hr保持し、95℃で1.5hr加温し、そして110℃で1.5hr加温した。室温に冷却後、反応槽を開け、内容物を濾過により集め、3回脱イオン水により洗った。ビーズを乾燥し、篩にかけて大きなポリマーの塊を除いた。

#### B. シード化コポリマービーズの合成

IIAで製造されたポリマーシードビーズ(320部)を、1340部の水と組合せ、そして攪拌してビーズを湿らせた。スチレン(347部)、55%シビニルベンゼン(50部)、*t*-ブチルペルオクトエート(0.74部)及び*t*-ブチルペルベンゾエート(0.56部)をシードスラリーに加え、それを90分間攪拌してシードをしてモノマー及び開始剤の混合物を吸収させた。ゼラチン(3.6部)及び二クロム酸ナトリウム(5.8部)を懸濁物に加え、全ての凝

集物を破壊するまで攪拌した。スラリーを反応槽に満たし、反応混合物を78℃で10hr加熱した。10時間の期間中、モノマー混合物（835部のスチレン及び48部の55%ジビニルベンゼン）を2.8部/分の速度で添加した。連続的な添加が完了した後、温度を78℃で3hr維持し、次に110℃に2hrで上げた。冷却後、ビーズを濾過により集め、水洗し、乾燥しそして篩にかけた。

C. スルホン化中のスルホン橋かけ形成を経る架橋によるシード化カチオン交換樹脂の合成

Teflon（商標）パドル攪拌器、滴下漏斗及び底部バルブを備えた清浄なしかも乾燥した三口フラスコに、適切な量の硫酸を満たした。攪拌を開始し、そして発煙硫酸及び／又は硼酸又は酸化硼素の何れかを硫酸に溶解した。IICからのシード化コポリマービーズを反応槽に添加した。もし使用されるならば、膨潤剤を反応混合物に添加し、コポリマービーズを室温で膨潤させた。もし使用されるならば、HClの激しい発生を防ぐのに十分なほど遅い速度で、クロロ硫酸を反応混合物に滴下した。反応混合物を適切な時間予定された温度で加熱した。反応混合物を40℃より低い温度に冷却し、樹脂が水のみで洗浄されるまで、次第に希釈される硫酸水溶液により洗浄することにより樹脂を次第に水和した。

スルホン橋かけの正確な量は定量するのに困難であるが、スルホン橋かけの存在は、水性ビーズスラリーのプロトン核磁気共鳴スペクトルを比較することにより、又は樹脂の重量%硫黄に基づいて計算されたものに見いだされる乾燥重量容量(DWC)を比較することにより、検出され評価できる。実施例ICにおけるように、酸化安定性及び架橋の量は、カチオン交換樹脂から溶出する1000g/モルより大きい分子量の有機炭素の量と相関し、即ち溶出可能な炭素のより低いレベルは、スルホン橋かけの増大する量と関連している。スルホン化の条件及び得られるカチオン交換樹脂の性質の詳細は、表IIに要約されている。

表 I I						
スルホン化条件及び樹脂の性質						
	コントロール	発煙硫酸 ／触媒	発煙硫酸 ／触媒	発煙硫酸 ／触媒／ 溶液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C I	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C I／触 媒
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、mL	250	125	125	88	200	200
C I SO <sub>3</sub> H、mL					55	50
30%発煙硫酸、 mL		125	125	188*		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 、gm		10	10			

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、gm				10		10
コポリマー、gm	56	56	56	56	56	56
MeCl <sub>2</sub> 、mL	19			19		
膨潤時間、分	30			30		
ランプ時間、分	45	45	60	60	60	60
温度1、℃	115	80	120	116	60	110
時間1、hr	2	3	1	1.5	1	1.5
温度2、℃		100			90	120
時間2、hr		1.5			1	1
温度3、℃		120			110	
時間3、hr		2			1	
TOC>1000 MW ppm	1707	216	129	123	316	477
DWC、 meq/gm	5.48	5.58	5.51	5.37	5.72	5.58

\* 21%発煙硫酸

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/13394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F257/02 B01J39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search words used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 101 943 (DOW CHEMICAL CO) 7 March 1984 see page 25, line 30 - page 26, line 18; claims 1-3,9	1
X	EP,A,0 062 088 (DOW CHEMICAL CO) 13 October 1982 see page 20, line 13-31; claims	1
A	US,A,4 698 394 (WONG PUI K) 6 October 1987 cited in the application see claim 1	4
A	US,A,4 419 245 (BARRETT JAMES H ET AL) 6 December 1983 cited in the application	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*I\* documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle of theory underlying the invention
- \*X\* documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 1996

Date of mailing of the international search report

15 MARCH 1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentplan 1  
NL - 2280 LV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-3000, Telex 31 431 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Meulermans, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 95/13394

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 177 331 (AMICK DAVID R) 4 December 1979 cited in the application see claims 1,4 ---	4
A	US,A,4 263 407 (REED JR) 21 April 1981 cited in the application see claims 1,2 -----	6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/13394

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0101943	07-03-84	AU-B- 557296	19-11-87
		AU-B- 1744283	09-02-84
		CA-A- 1207950	15-07-86
		JP-C- 1771457	30-06-93
		JP-A- 59098117	06-06-84
		JP-B- 62011805	10-03-87
		US-A- 5068255	26-11-91
		US-A- 4564644	14-01-86
-----			
EP-A-0062088	13-10-82	NONE	
-----			
US-A-4698394	06-10-87	AU-B- 593840	22-02-90
		AU-B- 6314286	25-06-87
		DE-A- 3684115	09-04-92
		EP-A, B 0227124	01-07-87
-----			
US-A-4419245	06-12-83	CA-A- 1228695	27-10-87
		EP-A, B 0098130	11-01-84
		JP-B- 6035483	11-05-94
		JP-A- 59018705	31-01-84
-----			
US-A-4177331	04-12-79	NONE	
-----			
US-A-4263407	21-04-81	CA-A- 1130500	24-08-82
		EP-A, B 0007792	06-02-80
		JP-C- 1477939	27-01-89
		JP-A- 55018297	08-02-80
		JP-B- 62016136	10-04-87
-----			